

УДК 661.846

Сердюков О.Э., Питак И.В., Шапорев В.П.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ГИДРОСУСПЕНЗИЙ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Актуальность и постановка задачи. Высокодисперсные вязкие магнезиальные суспензии широко применяются в металлургической промышленности, индустрии строительных материалов и других отраслях [1–3]. Суспензии готовят в результате процесса гидратации оксида магния водой. К получаемому продукту предъявляют высокие требования как по чистоте, так и по ряду физико-химических свойств. К последним относятся высокая дисперсность частиц в суспензии, высокая агрегативная устойчивость и низкая предрасположенность к старению, высокая адгезионная способность к металлу при нанесении суспензии на обезжиренный слой металла в виде пленки или шликерного слоя, слабая связь воды и частиц оксида магния в суспензии, что должно обеспечивать низкие температуры ($<250\text{ }^{\circ}\text{C}$) полного обезвоживания покрытий и др. [4–6].

В литературе сведения об условиях приготовления магнезиальных суспензий с такими свойствами весьма ограничены [7,8] и практически отсутствуют научные исследования процесса получения магнезиальных суспензий с различными свойствами [8].

Цель. Поэтому в данной работе представлен теоретический анализ процесса взаимодействия оксида магния с водой и результаты экспериментальных исследований процесса с определением физико-химических свойств получаемых суспензий, выполненных авторами настоящего сообщения.

1. Теоретические расчеты и анализ процессов, проходящих на поверхности раздела MgO –вода, при проведении процесса гидратации MgO .

Представленные ниже расчеты и анализ выполнены, базирясь на работах [8–11].

Гидратацию MgO водой будем рассматривать как совокупность последовательных стадий, включающих процессы:

- физической адсорбции воды частицами оксида, которые обладают пористой структурой с тупиковыми порами;
- хемосорбция воды на поверхности кристаллов (зерен) MgO (взаимодействие ионов жидкости с зерном MgO с образованием поверхности раздела $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}$);
- образование новых фаз на поверхности раздела и их отрыв (переход) в жидкую фазу;
- структурная перестройка частиц и их коагуляция с образованием стабильных частиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Учитывая высокую дисперсность оксида магния и достаточно большой избыток воды первую и вторую стадию можно рассматривать как единый процесс. Учитывая также, что растворимость MgO в воде оценивается величиной $0,006\text{ г/дм}^3$, а растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – $0,009\text{ г/дм}^3$ [12], считают, что при проведении процесса взаимодействия между MgO и воду необходимо рассматривать оксид и воду как равноправные партнеры и природа явлений на молекулярном и атомном уровнях будет предопреде-

лять основные свойства продуктов гидратации и сам механизм гидратации. С этой точки зрения в работах [8–11] была проведена оценка энергии связи ионных пар и ионов при учете взаимодействия с решеткой MgO при хемосорбции H₂O по известной формуле Борна-Гейзенберга:

$$\dot{A} = -4 \cdot 10^{23} \cdot \frac{\dot{a}^2}{R_o} \cdot \left(N_1 + \frac{N_2}{1.73} - \frac{N_3}{1.41} \right), \quad (1)$$

где \dot{a} – заряд электрона, R_o – равновесие расстояния между ближайшими ионами (параметр решетки), N_1 , N_2 , N_3 – количество ионов, расположенных на расстоянии R_o , $1,73 R_o$ и $1,41 R_o$.

Анализ результатов расчетов выполненных в [8–11] показал, что несколько упрощенно можно выделить следующие основные моменты:

- если энергия адсорбции достаточна для разрыва связи ионов и или ионной пары кристалла, то происходит отрыв этих ионов от поверхности и перевод в объем жидкой фазы (по сути дела реализуется растворный механизм). При недостаточной энергии может возбуждаться электронный переход между отрицательно и положительно заряженными ионами поверхностного слоя или диссоциация H₂O, вызванная растяжением связи О–Н до разрыва притяжением разноименных ионов.
- Химическое взаимодействие происходит с выделением энергии. Причем в первом варианте взаимодействие протекает в объеме жидкой фазы (в растворе), а во втором продукты реакции образуются на поверхности раздела MgO/H₂O.
- Выделение энергии в процессе гидратации является результатом первых двух стадий (адсорбции, хемосорбции) и должно происходить в начальной стадии контактирования MgO и H₂O, а не после разрушения кристаллической решетки MgO и завершения образования Mg(OH)₂.
- Перевод продукта в объем жидкой фазы или кристаллизация из раствора требует затрат энергии.
- Если оценить влияние среды растворения на количество выделенного тепла и температуру, развивающуюся в процессе гидратации, то относительно механизма образования Mg(OH)₂ можно дать более точные оценки.

При pH < 7 повышено содержание ионов H⁺ в жидкости, следовательно, энергетически более выгоден переход ионов Mg²⁺ в жидкую фазу. При этом на первых двух стадиях должно выделяться наибольшее количество энергии.

При pH >> 7 механизм взаимодействия на поверхности преимущественно следующий: адсорбция ионов OH[–] на ионах Mg²⁺ и молекул H₂O на ионах O^{2–}, электронные переходы от OH[–] к Mg²⁺ с образованием Mg(OH)⁺ и от O^{2–} к H₂O при одновременном разрыве связей ОН–Н и образованием OH[–] в растворе. Энергии выделяемой при этом процессе достаточно только для разрыва связей ионной пары Mg⁺ и O^{2–} и с учетом электронных переходов образование комплекса Mg(OH)₂. для диссоциации Mg(OH)₂ на поверхности кристалла энергии недостаточно, эта молекула отрывается и переходит целой в жидкую фазу. Жидкая фаза насыщается преимущественно ионами OH[–] и кристаллами Mg(OH)₂.

При pH ≈ 7 взаимодействие происходит при адсорбции молекул воды, их диссоциации до ионов H⁺ и OH[–], электронных переходов между OH[–] и Mg²⁺; O^{2–} и H⁺, образование на поверхности ионов Mg(OH)⁺ и OH[–] и их отрывы в объем жидкой фазы.

Фактически при $pH < 7$ и при $pH = 7$ могут реализовываться варианты сквозь растворного механизма. При $pH \gg 7$ должен реализовываться вариант близкий к топомеханическому. Последний вариант представляет для практики наибольший интерес, так как при реализации непрерывного процесса гидратации MgO в промышленности свежие порции MgO постоянно входят в контакт с суспензией MgO , уровень которой поддерживается в аппарате, и, соответственно, pH среды больше 7. Это позволяет утверждать, что при промышленном получении магнезиальных суспензий в воде реализуется топомеханический механизм.

- Методы управления процессами адсорбции, хемосорбции на микроуровне ограничиваются возможностью изменения химического состава компонентов и значений их диэлектрических проницаемостей. Остановимся сначала на твердом компоненте – оксиде Mg . Известно [13], что MgO является диэлектриком и единственной формой поляризации, которая наблюдается у всех диэлектриках, является процесс электронной поляризации. Он состоит в смещении электронов в атоме относительно ядер под влиянием электронного поля. При этом, согласно [13], диэлектрическая проницаемость пропорциональна величине электронной поляризуемости вещества и плотности.

Истинная плотность MgO при изменении температуры синтеза от 500 до 1400 °C изменяется незначительно от 3,31 до 3,44 г/дм³ [14] и не может оказать существенного влияния на ϵ_2 таким образом, единственным существенным фактором повышения ϵ_2 является увеличение величины электронной поляризуемости – α . Известно [15], что различные дефекты кристалла вносят существенный вклад в эту величину. Например, дефекты упаковки и дислокации по оси C могут удлинять решетку MgO на 1 % и одновременно сужать вдоль других осей на 0,5 %. Точечные дефекты приводят не только к смещению подрешеток на 0,1 Å, но и к изменению электронного строения поверхности кристалла. Указанные явления достаточны [16] для возникновения больших значений объемной поляризации. Другой возможностью изменения электронного состояния поверхности кристалла являются введение добавок в структуру MgO , однако эти добавки должны уменьшать работу выхода электрона, т.е. повысить уровень Ферми. Известно, что ионы тяжелых металлов Mn , Fe , Al , Si и т.д. наоборот понижают уровень Ферми. Отрицательное влияние [17] при синтезе MgO на величину кристаллов MgO оказывают хлориды, сульфаты, силикаты, положительное влияние оксиды бора, хрома. Таким образом, с нашей точки зрения наиболее доступный и эффективный способ регулирования свойств MgO – это регулирование концентрации дефектов в структуре оксида меняя режимы обжига исходного сырья и введение добавок оксидов бора и хрома.

Что же касается жидкой фазы (воды), то введение различных ионов в структуру воды может изменять как диэлектрическую постоянную вблизи иона, так и приводить к разрушению структуры и диссоциации воды на ионы. Деструктурирующее действие электролитов возрастает с радиусом иона и может быть оценено по величине числа первичной гидратации [18]: катионы водорода ~ 3, лития ~ 4, натрия ~ 4, калия ~ 5, рубидия ~ 3, магния ~ 13, кальция ~ 8, бария ~ 10, железа (II) ~ 11, меди ~ 12, алюминия 21 ~ 31, анионы фтора ~ 3, хлора ~ 4, брома ~ 1, серы ~ 8. Согласно [18], чем выше число гидратации, тем более деструктурирована вода. Однако в силу технологических нужд в процессе гидратации MgO используется обессоленная вода.

Таким образом, вышеприведенный анализ показывает, что при проведении процесса гидратации оксида магния основными параметрами, влияющими на химический состав, структуру и величину частиц продуктов гидратации, являются активность оксида магния (дефективность структуры) и наличие в исходной структуре MgO добавок повышающих уровень Ферми. Изменение диэлектрической проницаемости воды за

счет ввода в нее электролитов может оказывать существенное влияние, в том числе и на величину pH, однако в силу технологических причин в процессе используется обессоленная вода, поэтому в данной статье этот вопрос подробно не рассматривается.

2. Феноменологический характер описания процессов коагуляции и структурирования частиц $Mg(OH)_2$.

В результате реализации того или иного механизма гидратации MgO , получаемый продукт представляет собой систему состоящую из мельчайших частиц $Mg(OH)_2$, диспергированных в водной среде (с большим $\epsilon_1=80$). После коагуляции и структурирования частиц освещение таких суспензий в начале подчиняется закону Стокса, а затем происходит уплотнение твердой фазы (осадка), что несколько замедляет скорость освещения или ее замедляет до малозаметной величины.

Таким образом устойчивость получаемой суспензии очевидно будет определяться структурой и величиной частиц $Mg(OH)_2$. Рассмотрим особенности механизма коагуляции твердых частиц в исследуемой системе. В основу анализа положим принцип размерной зависимости энергии Ферми (E_F). Это означает, что специфика свойств малых частиц $Mg(OH)_2$ обусловлена прежде всего тем, что их энергия E_F зависит от размеров частиц [19]. Однако из самых видимых проявлений размерной зависимости E_F для рассматриваемого случая является существование специфических сил взаимодействия между малыми частицами – сил взаимного заряжения [20].

В исследуемом ансамбле частиц $Mg(OH)_2$ (имеется в виду до коагуляции) неизбежно существует разброс по размерам, так что фермиевские энергии частиц, в принципе идентичных по химсоставу, отличны друг от друга. Чтобы энергия системы была минимальной электроны из частиц с большим значением E_F должны перейти в частицы с меньшими значениями E_F . При этом обе частицы заряжаются – частица с меньшим E_F – отрицательно, частица с большим E_F – положительно. Но коль скоро эти частицы получили разноименные заряды, ясно, что они должны начать притягиваться друг к другу. Несмотря на то, что силы, действующие между частицами, несомненно, электростатического происхождения, они существенно отличаются от обычных кулоновских сил [20]. Отметим несколько отличительных особенностей. Во-первых, если рассмотреть только две частицы, то заряд q каждой из них растет с уменьшением расстояния между ними r_{12} , т.е. сила взаимодействия между частицами зависит от расстояния между ними иначе, чем кулоновская. Во-вторых, если частиц не две, а много, то силы взаимного заряжения не аддитивны – они носят кооперативный характер. Это надо понимать так, что в ансамбле, состоящем из многих частиц, заряд каждой из них зависит от радиусов и положений всех остальных частиц, поскольку каждая из частиц обменивается электронами со всеми остальными. Наконец, поскольку разность потенциалов между частицами E_{12} не зависит от диэлектрической проницаемости среды ϵ_1 , а при больших r_{12}

потенциал каждой частицы равен $\frac{q}{\epsilon R}$, заряд на частице пропорционален ϵ_1 и, следова-

тельно, сила взаимодействия между частицами тоже пропорциональна ϵ_1 . Это тоже отличает силы взаимного заряжения от обычных кулоновских сил, которые обратно пропорциональны величине ϵ_1 . В начальный момент радиусы частиц в исследуемой системе имеют размеры близкие к $600\div 800 \text{ \AA}$ ($\sim 0,5 \text{ мкм}$) [21]. Радиусы частиц отличаются друг от друга на несколько десятков процентов, так что разность $E_{F1} - E_{F2}$ порядка $0,1 \text{ эВ}$ ($\sim 10 \text{ кДж/моль}$). Тогда при $r_{12} \rightarrow \infty$ в вакууме ($\epsilon = 1$) число перемещенных электронов составляет около 2, а в воде ($\epsilon_1 = 80$) уже 160, т.е. заряд частиц весьма значите-

лен. Естественно, взаимное заряджение частиц способствует их тенденции к коагуляции, когда они взвешены в жидкости. Обычно это явление рассматривается как результат броуновского движения частиц в среде, внутри которой они находятся: частицы сталкиваются друг с другом и слипаются из-за сил взаимного заряджения этот процесс может быть ускорен на порядок и более. Поэтому в нашем случае нужно подавить действие сил взаимного заряджения. С одной стороны, этого можно достичь, уменьшив разброс в размерах первичных частиц создавая определенные размеры перемешивания на стадии затворения, с другой можно сделать жидкость высокопроводящей, т.е. ввести добавку чтобы ее катионы и анионы экранировали поля заряженных частиц и ослабили электростатическое взаимодействие между ними. Обратим внимание еще на одну особенность влияния сил заряджения частиц. На основе этого рассмотрим еще одну возможность замедления процесса коагуляции частиц.

Проанализируем влияние заряда частиц на ее деформацию. На первый взгляд, заряженная частица обязательно должна растягиваться, так как одноименные заряды стремятся оттолкнуться друг от друга. Однако возможны случаи, когда заряженные частицы, как это ни парадоксально, сжимаются. Уже отмечали, что количество заряда, перешедшее с частицы на частицу пропорционально разности $\Delta E_F = E_{F1} - E_{F2}$. До сих пор игнорировался тот факт, что при деформации частиц кинетическая энергия электронов в ней, определяемая E_{F1} , изменяется. Следовательно и изменяется величина ΔE_F . Допустима ситуация когда ΔE_F увеличивается при сжатии по крайней мере одной частицы. При этом возрастает электростатическая энергия системы, поскольку при перемещении частиц заряды сближаются. Но вызванный этим проигрыш в энергии компенсируется выигрышем, который система получает из-за понижения кинетической энергии электронов. Деформация частицы (ее сжатие) тем больше, чем меньше ее размер с одной стороны, с другой – перемещенный заряд пропорционален диэлектрической проницаемости среды ϵ_1 . Поэтому в среде с большим ϵ_1 деформация частиц может быть гораздо больше. Например, в воде (при ненарушенной структуре и выше приведенных условиях) отрицательное давление (давление сжатия) достигает сотен тысяч атмосфер [22]. Ясно, что такие гигантские давления разорвут частицу, в результате разрыва образуются частицы еще меньшего радиуса. Процесс будет идти до тех пор, пока частицы станут нейтральными. С этой точки зрения процесс гидратации чистой водой (без электролитов) более выгоден для получения стабильной суспензии частиц $Mg(OH)_2$, что наблюдается на практике.

По-видимому, реализация топохимического механизма гидратации MgO с использованием обессоленной воды более целесообразна с точки зрения замедления процессов коагуляции и структурирование продуктов гидратации, что позволит получить дефектную структуру продуктов гидратации и повысить устойчивость магниевой суспензии.

Далее приведем результаты экспериментальных исследований, которые с нашей точки зрения подтверждают вышеизложенные теоретические предпосылки.

3. Исследование процесса гидратации оксида магния водой и структуры магниевой суспензии.

В качестве исходных образцов оксида магния исследовались образцы, полученные прокалкой пасты тригидрокарбоната магния ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) с физической влажностью 25 % масс. при различных условиях:

- образец 1 – обжиг при температуре 1200 °C в течение 14400 с (4 часа);

- образец 2 – обжиг гранул размером 0,01 м с добавкой 1 % масс. геля $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при температуре 500 °С в течение 2400 с (0,66 часа);
- образец 3 – условия образца 2, добавка в исходное сырье 0,5 % масс. B_2O_3 ;
- образец 4 – условия образца 2, добавка в исходное сырье 0,5 % масс. Cr_2O_3 ;
- образец 5 – эталон, прокалка при температуре 1600 °С в течение 14400 с (4 часа).

Исходные образцы анализировались на содержание MgO , CO_2 , Cl^- по общепринятым методикам [23], удельная поверхность образцов определялась методом адсорбции йода из раствора четыреххлорного углерода [24]. Также исходные образцы и продукты гидратации подвергались рентгенофазовому и рентгеноструктурному анализам на высокотемпературной приставке к дефрактометру УРС–50 ИМ. Источником излучения служила рентгеновская трубка с медным анодом, работающим при напряжении 18 кВ и силе тока 8 мА. Для монохроматизации излучения применялся никелевый фильтр толщиной 40 мкм. Предварительно выполнялась юстировка образца по плоскости луча, затем проводилась проверка по эталону из SiO_2 на точность измерения углов при записи на ЭПП–09. Запись дифрактограмм проводилась со скоростью 0,5 мм/мин, в качестве эталона использовался образец 5.

Гидратация образцов осуществлялась в теплоизолированном герметичном реакторе (высота реакционного объема 200 мм (0,2 м) и диаметром 180 мм (0,18 м)) путем контактирования 40 г MgO и 500 мл воды с последующей выдержкой в течение заданного времени при перемешивании. Скорость перемешивания варьировалась от 700 до 4000 об/мин. В процессе гидратации отбирались пробы суспензии продуктов гидратации, которые сразу же фильтровались и промывались абсолютным спиртом. Последнее позволило с определенной точностью в любой момент времени судить о степени гидратации и структуре твердой фазы.

В процессе исследований применялся также электронный микроскоп УЭМВ–100К.

Термографический анализ проводился на дериватографе типа ОД–102 системы «Paulik, Paulik, Eldey». Образцы в количестве от 100 до 500 мг помещались в тигель дериватографа; при этом использовались платиновые тигли типа плоской тарелки, при применении которых достигается максимальный теплообмен и имеет место быстрая диффузия газов из зоны реакции. В качестве эталона служил оксид магния, обожженный при температуре 1600 °С в течение 4 часов и гидроксид магния реактивной квалификации марки ЧДА. Скорость нагрева образцов составляла 10 °С/мин. ИК-спектры продуктов гидратации записывались на инфракрасном спектрометре ИР–10 фирмы «Карл Цейс». Образцы для съемки изготавливались методом таблетирования в KBr. В качестве образца сравнения использовалась таблетка из чистого (перекристаллизованного) KBr. Запись спектра производилась при IV щелевой программе с соблюдением следующих условий записи: скорость регистрации спектра – 32 см^{-1} /мин, масштаб регистрации – 32 мм/мин; точность измерения волновых чисел составляла в среднем $\pm 2 \text{ см}^{-1}$; калибровка осуществлялась по полистиролу.

ЯМР – спектры записывались на радиоспектрометре РС–60 при фиксированной частоте 60 МГц. Частота модуляции – 41 Гц. Последняя подбиралась оптимальной с точки зрения регистрации «узкой» компоненты линии ПМР от протонов, адсорбированных на поверхности. Для этого образцы растирались в ступке, если это было необходимо, пропускались через сито 140 мм и помещались в тонкостенные капилляры диаметром 5 мм и длиной 100 мм; капилляры помещались в прибор. При этом снимались первые производные линий поглощения протонного резонанса.

Электрокинетический потенциал продуктов гидратации MgO определялся методом электрофореза на лабораторной установке. Установка представляет собой усовершенствованный прибор Вена [25].

В полученной суспензии $Mg(OH)_2$ определялась степень гидратации [26], диаметр агломератов $Mg(OH)_2$ – по светорассеянию оптической плотности [27], влажность суспензии определялась методом сушки. Пригодность водной суспензии $Mg(OH)_2$ в качестве покрытия определялась по следующей методике. Для этого обезжиренные спиртом стальные пластины погружались методом окунания в суспензию $Mg(OH)_2$ встряхивались для удаления избытка суспензии и высушивались в сушильном вакуумном шкафу при заданной температуре. По сформировавшемуся покрытию проводили в противоположных направлениях адгезиометром: чернильной резинкой (размер 20×30 мм) под нагрузкой 5 кг. Покрытие обладает высокой адгезионной способностью, если после двухкратного движения резинки с грузом не наступает оголение металла. Адгезионная способность к трансформаторной стали определялась отношением количества снятого адгезиометром покрытия к его начальной массе.

Все исходные образцы MgO имели содержание основного вещества $MgO \geq 98\%$, $CO_2 < 1$, примеси ионов $Cl^- < 0,04\%$, примеси ионов $Fe < 0,08\%$; иодное число: образцы 1 – 25, образец 2 – 150, образец 3 – 140, образец 4 – 120, образец 5 – 5, что соответствует удельной поверхности по БЭТ: 1–24; 2–135; 3–130; 4–115; 5–4 m^2/g соответственно.

Проведенные рентгенографические исследования образцов MgO позволяли определить количественные характеристики микроструктуры полученных образцов. Так, анализ дифрактограмм таблица 1 показал, что в плоскостях HKL 200 и 220 для образцов 2–4 наблюдается снижение интенсивности и увеличение полуширины линий по сравнению с эталоном MgO . Наблюдаемое явление можно объяснить влиянием двух факторов: искажением кристаллической решетки, обусловленной возникновением неоднородных упругих деформаций, и субмикронеоднородности структуры. Под последней понимается существование областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (блоков рассеяния), которые могут рассматриваться как весьма малые области, размером порядка 10^{-8} м. Наличие субмикронеоднородности, а также существование искажений (дефектов) кристаллической решетки определяют дефектность структуры. Поэтому для идентификации влияния каждого из указанных факторов в отдельности были проведены расчеты дифрактограмм.

После проведения количественной оценки доли влияния факторов блочности и микронапряжений по истинным физическим уширениям 2-х линий одного и того же вещества [28] было установлено, что уширения образцов 2–4 обусловлены только дисперсностью блоков мозаики. Расчетные экспериментальные данные (табл. 1) показывают, что введение добавок более чем на порядок уменьшает дисперсность блоков. Причем, размеры блоков мозаики, определенные по разным линиям рентгенограмм, различны, что очевидно, связано с неравномерностью блоков. Необходимо также отметить, что при анализе рентгенограмм образцов дополнительных линий, характеризующих образование новых химических соединений между добавками и MgO в процессе обжига не обнаружено, т.е. вводимые в карбонатное сырье добавки не приводят к образованию каких-либо новых химических веществ, которые могли бы повлиять на размеры блоков мозаики и другие свойства материала.

Таким образом, значительное уменьшение размеров блоков мозаики при введении добавок в карбонатное сырье, по нашему мнению, может быть связано только с увеличением дефектности структуры кристаллической решетки MgO и изменения уровня Ферми.

Таблица 1 – Характеристика дифрактограмм образцов MgO

| № | Характеристика образцов | Условия съемки | | | | | |
|---|------------------------------------|----------------|-------|---------------------|-------|----------|------|
| | | HKL | 25 °C | | | | |
| | | | I, мм | β , ред | h, мм | 2 ϕ | D, Å |
| 1 | MgO (без добавок, 1200 °C) | 200 | 209 | – | 6,5 | 43 | – |
| | | 220 | 117 | – | 7,2 | 62,3 | – |
| 2 | MgO | 200 | 167 | $259 \cdot 10^{-5}$ | 7,5 | 43 | 406 |
| | | 220 | 93 | $197 \cdot 10^{-5}$ | 8,6 | 62,3 | 584 |
| 3 | MgO+Cr ₂ O ₃ | 200 | 104 | $97 \cdot 10^{-3}$ | 10,5 | 43 | 10,8 |
| | | 220 | 64 | $60 \cdot 10^{-3}$ | 11,5 | 62,3 | 19,1 |
| 4 | MgO+B ₂ O ₃ | 200 | 97 | $92 \cdot 10^{-3}$ | 9,0 | 43 | 11,4 |
| | | 220 | 57,5 | $52 \cdot 10^{-3}$ | 10,0 | 62,4 | 22 |
| 5 | MgO (эталон) | 200 | 134 | $121 \cdot 10^{-3}$ | 7,5 | 43 | 8,7 |
| | | 220 | 77 | $62 \cdot 10^{-3}$ | 9,0 | 62,4 | 18,5 |

Примечание: I и h – интенсивность и полуширина линий в соответствующих плоскостях; β – истинное физическое уширение линии образца; D – диаметр блоков мозаики.

Следовательно, введенные в состав карбоната магния добавки, не образуют химических соединений, а за счет внедрения в решетку MgO увеличивают уровень Ферми, что приведет к частичной диспергации кристаллов MgO. Последнее должно привести к увеличению ζ – потенциала суспензии, а значит и к повышению ее устойчивости, а также к закономерной интенсификации процесса гидратации,

Отмеченная выше дефектность структуры образцов MgO (2–4) влияет на поверхностный заряд продуктов гидратации (частиц Mg(OH)₂) в исследуемой суспензии, что следует из значений электрокинетического потенциала ζ (таблица 2).

 Таблица 2 – Влияние типа образца MgO на ζ – потенциал суспензии Mg(OH)₂ (концентрация твердой фазы – 40 г MgO и 1 л H₂O)

| | Без добавок (эталон) | Добавки, вносимые в MgCO ₃ , перед его обжигом (1 % от массы MgO) | | | |
|---|----------------------|---|--|----------|----------|
| | | B ₂ O ₃ , обр. №4 | Cr ₂ O ₃ , обр. №3 | Обр. № 2 | Обр. № 1 |
| Среднее значение ζ – потенциала, мВ | 11,2 | 18,6 | 20,1 | 19,3 | 10,2 |

Анализ полученных экспериментальных данных таблица 2 показывает, что у суспензий Mg(OH)₂, полученных гидратацией MgO с дефектной структурой – потенциал выше, чем у суспензий Mg(OH)₂ приготовленных из MgO со стабильной структурой. Повышение ζ – потенциала суспензии, в свою очередь, должно привести и к повышению устойчивости суспензий.

Исследуя измененные микроструктуры продуктов гидратации MgO во времени при интенсивном перемешивании можно прийти к заключению, что при гидратации образцов 2–4 MgO , вначале происходит хемосорбция, затем диспергация частиц, после чего следует их укрупнение и формирование в стабильную структуру (рис. 1). Это видно из электронограмм (рис. 2), где твердая фаза суспензии после 25 минут перемешивания имеет рыхлую рентгеноаморфную структуру (электронограмма размыта), а после 40 минут перемешивания частицы твердой фазы становятся более крупными. При этом, в период, когда наблюдается максимальная диспергация частиц 20–25 минут перемешивания, четко наблюдается и максимальная адгезия водной суспензии MgO к поверхности электротехнической стали. Так полученная суспензия при гидратации образцов 2–4 имеет средний размер агломератов 1,3–1,4 мкм, в то время как у образца 1–3,8 мкм, а у образца 5–6,2 мкм. При этом адгезия полученных суспензий к образцам стали после сушки покрытия при 260 °С для образца (1) составляла – 1, образцов (2–4) – 60, образца (5) – 0 (цифры соответствуют количеству циклов истирания по методике описанной выше). Адгезия покрытия после высокотемпературного обжига образцов стали в атмосфере водорода соответственно была для образца (1) – $7,845 \cdot 10^4$ Па, образца (5) – $0,98 \cdot 10^4$ Па, образцов (2–4) – $7453 \cdot 10^4$ Па (определение осуществлялось по усилию отрыва покрытия от стали меткой, прикрепленной на эпоксидной смоле.)

Полученные данные позволяют предположить, что в процессе гидратации MgO (образец 2–4) образуется Mg(OH)_2 в мелкокристаллическом или аморфном виде с последующей тенденцией превращения в кристаллический гидроксид магния со стабильной структурой.

Анализ термоэффектов на кривых ДТА показывает, что термограммы синтезированного Mg(OH)_2 характеризуются двумя эндотермическими эффектами, величина которых определяется временем старения Mg(OH)_2 . в аморфных образцах гидроксида магния дегидратация протекает преимущественно при 100–500 °С. Кривые нагревания других образцов отражают, очевидно, совместное присутствие аморфного и кристаллического Mg(OH)_2 . кроме того, термоэффекты позволяют установить, что в начальный момент гидратации (15 мин.) вода имеет слабую связь с MgO , о чем свидетельствует интервал температур ее выделения (180 °С). при более длительной гидратации (30 мин.) вода связывается с MgO более прочно, образуя при этом Mg(OH)_2 в аморфном виде, температура дагидратации которого составляет 180 и 260 °С. и, наконец, обезвоживание гидроксида магния со стабильной кристаллической решеткой происходит при 460 °С.

Полученные данные о связи воды в процессе гидратации MgO подтверждается анализом спектров ИК и ЯМР. В ИК – спектрах поглощения аморфного Mg(OH)_2 присутствуют полосы поглощения с максимумами при 3400 и 1645 см^{-1} относящиеся к валентным и деформационным колебаниям молекул воды. Характерно, что в области $3600\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют селективные полосы поглощения. Аналогичный характер ИК-спектров наблюдается для аморфных гидрооксидов алюминия, циркония, ниобия и др. [29].

Постепенное упорядочение структуры Mg(OH)_2 выражается в появлении узкой и сильной полосы поглощения при 3700 см^{-1} , характерной для валентных колебаний ОН-групп, интенсивность которой заметно возрастает по мере увеличения продолжительности гидратации. При этом в ИК-спектрах сохраняется широкая полоса $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. Присутствие во всех спектра широкой полосы при 1060 см^{-1} можно, вероятно, приписать деформационным колебаниям ОН – групп, связанных водородными связями.

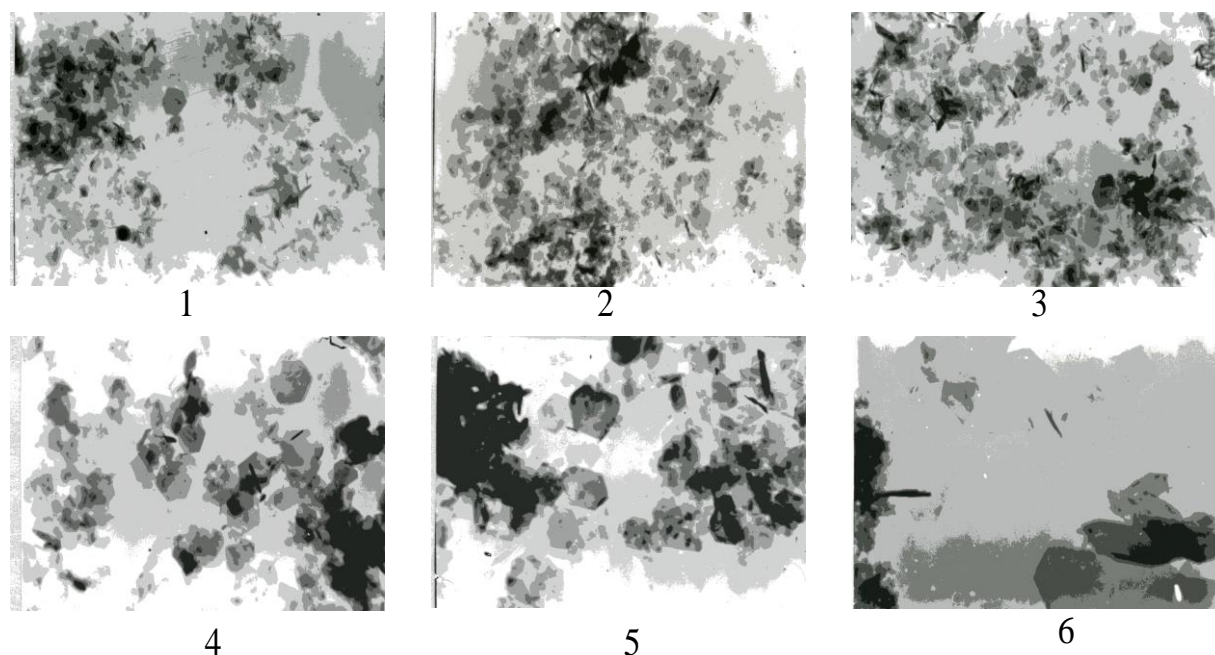


Рисунок 1 – Микрофотографии продуктов гидратации MgO (образец 2) во времени.
1 – 5 минут; 2 – 15 минут; 3 – 40 минут; 4 – 5 минут; 5 – 40 минут; 6 – 40 минут.
Увеличение: 1, 2, 3 – $\times 10000$; 4, 5 – $\times 22000$; 6 – $\times 50000$

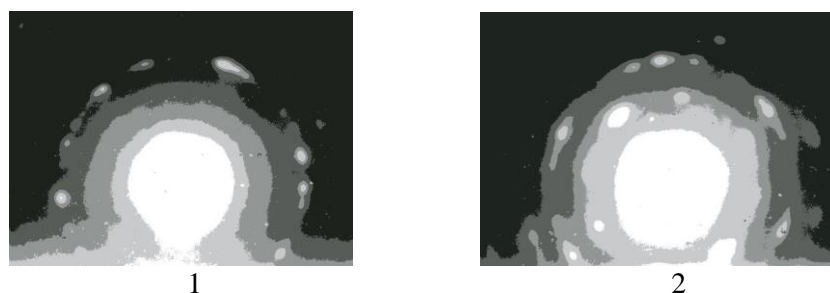


Рисунок 2 – Электронограммы продуктов гидратации MgO (образец 2).
1 – 25 минут; 2 – 40 минут

Характер изменений интенсивности сигналов в спектрах ЯМР также свидетельствует об образовании $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в мелкокристаллическом или аморфном виде, который по мере дальнейшей гидратации приближается к $\text{Mg}(\text{OH})_2$ со стабильной структурой, а следовательно, и к минимальной удельной поверхности (рис. 3). Это утверждение согласуется с известным выводом о том, что по величине интенсивности сигнала можно качественно описать изменение удельной поверхности твердого тела [30].

Очевидно, что кристаллы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ полученные из образцов (2–4) весьма малы (100–1000 Å). Поэтому гидроксид магния, состоящий из мелких кристаллов, характеризуется относительно высоким влагосодержанием – 78–80 %. Для суспензии $\text{Mg}(\text{OH})_2$, состоящей из более крупных кристаллов (образец 1–5), характерно уменьшение влагосодержания осадка до 45–50 %, что хорошо согласуется с известными литературными данными [31, 32] и еще раз подтверждает то, что в процессе гидратации MgO в начале происходит диспергация

частиц, а затем намечается склонность к агрегации кристаллов, т.е. влагосодержание осадка $Mg(OH)_2$ определяется поверхностью кристаллитов.

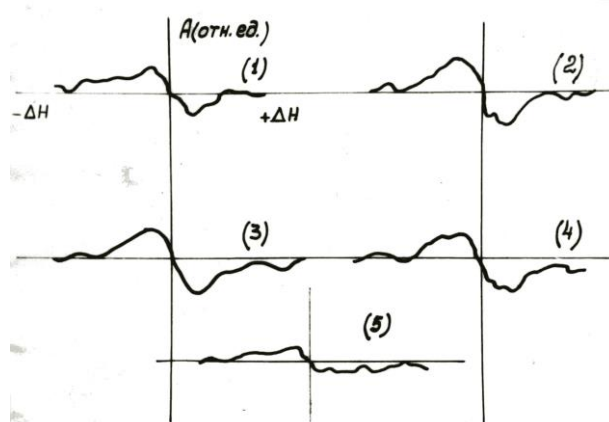


Рисунок 3 – Спектры ЯМР продуктов гидратации MgO (образец 2).

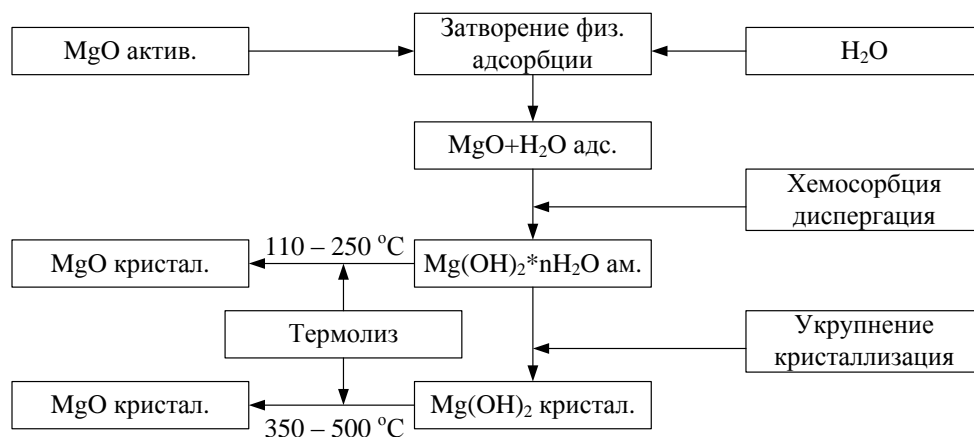
1. τ гидратации = 15 мин.; 2. τ гидратации = 25 мин.; 3. τ гидратации = 30 мин.;
4. τ гидратации = 40 мин.; 5. эталон

Кроме влагосодержания, величины адгезии и диаметра агломератов суспензии характеризовались: равновесным объемом суспензии, значением pH воды над осадком, концентрацией ионов магния в водах над осадками и соответственным содержанием сухого вещества при сушке суспензии в интервале температур 130–145 °С. для определения изменения величины равновесного объема 30 мл суспензии помещали в цилиндр на 250 мл, доводили дистиллированной водой с температурой 8 и 21 °С до метки, перемешивали и оставляли стоять одни сутки, трое и шесть суток, наблюдая при этом за изменением объема.

Как показали наблюдения, в процессе гидратации происходит изменение pH раствора, концентрации ионов магния и изменение содержания сухого вещества. Что же касается изменения равновесного объема, то последний достигает своего максимального значения в период 20–25 минут гидратации, т.е. в период максимальной диспергации частиц, когда наблюдается и повышенная адгезия покрытия к стали для образцов 2–4.

Характерно, что объем, занимаемый гидроксидом магния, при выдержке в течение 3 и 6 суток сильно уменьшается, т.е. $Mg(OH)_2$ претерпевает кристаллизационное старение, связанное с постепенным увеличением размеров кристаллов. Об этом свидетельствует также полуширина линий интерференции дифрактограмм продуктов гидратации MgO, снятых через 1 сутки после получения. То есть при увеличении длительности взаимодействия наблюдается закономерное увеличение высоты максимумов рефлексов и уменьшение их полуширины. Полуширина дифракционных максимумов, близкая к бруситу и характеризующая высокую степень упорядоченности достигается при продолжительности гидратации 40–50 мин. Таким образом, на основании вышеизложенного и учитывая то, что MgO имеет растворимость (0,006 г/дм³) меньшую, чем растворимость $Mg(OH)_2$ (0,009 г/дм³), можно считать, что механизм гидратации через стадию растворения с последующей кристаллизацией $Mg(OH)_2$ из раствора практически исключен. С известной степенью достоверности можно предположить, что процесс образования $Mg(OH)_2$ проходит через стадию образования аморфного гидроксида магния.

Механизм образования аморфного гидроксида магния, его старения и термолиза реализуется по схеме:



То есть в начале процесс гидратации идет через стадию адсорбции. Длительность этой стадии определяется активностью MgO, т.е. величиной удельной поверхности и дефектности кристаллической решетки MgO. Затем идет интенсивное выделение тепла с образованием промежуточных структур в мелкокристаллическом или аморфном виде. И, наконец, наступает перенасыщение раствора частицами аморфного гидроксида магния с последующей их перекристаллизацией в стабильную структуру Mg(OH)₂ кристалл. При этом каждой стадии процесса соответствует определенная длительность во времени и физико-химические свойства продуктов гидратации.

Известно, что снижение температуры сушки и дегидратации суспензии для полного удаления свободной и выделения связанной воды, является одним из основных условий получения высококачественного покрытия. Поэтому, применение активированного оксида магния открывает возможности значительного повышения качества покрытия за счет снижения температуры его сушки перед высокотемпературным отжигом до 260 °C.

Выводы. Таким образом, наряду с оптимальными условиями процесса гидратации при получении термостойкого покрытия установлена возможность снижения температуры его сушки перед отжигом. Проведенные исследования позволяют рекомендовать оптимальные режимы гидратации модифицированного MgO, а также сушки и дегидратации полученной суспензии Mg(OH)₂ нанесенной в виде покрытия при температуре до 250 °C с последующим отжигом, как способ получения термостойкого покрытия.

Литература

1. Бенда Л.Л. Лицензионное описание процесса получения термостойкого и электроизоляционного покрытия на электротехнических сталях. – УССР 1967. – 30 с.
2. П. Чжао. Шликерное литье и гидратация оксида магния // Майкоси гидзюцунюсу, 1987, № 423.3.

3. Розенталь О.М., Соколовский М.Я., Вологжанина С.П., Коробов А.Г., Цырлин М.Б. Коллоидно-химические основы применения магниезиальных гидродисперсий для термостойких покрытий стали. // Коллоидный журнал, 1988, 50 № 2, с. 375–378.
4. Воробьева Р.Д. Разработка технологии композиций на основе модифицированного оксида магния // Диссерт. на соиск. уч. степени к.т.н.: М–1984, 172 с.
5. Шапоров В.П., Булат А.Е., Аннапольский В.Ф., Тихонова Л.А. Критерии оценки активности оксида магния//Неорганические материалы 1977, т. 13 №19, с. 1630–1632.
6. Хаяси Такэи. Новейшие тенденции в области технологии огнеупоров в Японии // Тайкабуцу – 1984 – т. 36 – 1–30, т. С. 2–16.
7. Шойхет Б.А., Чертмушкин Е.П., Гончарова Л.К. О корреляции некоторых свойств оксидов гидроокиси магния с размером блока когерентного расстояния //Вопросы технологии получения магниезиальных продуктов. Сб. стат. под ред. С.С. Маркова и др., ГИПХ Л.– 1973 с. 84–88.
8. Шапоров В.П. Разработка получения активной окиси магния // Диссерт. на соиск. уч. степ. к.т.н по спец. 05. 340. Пермь – 1975, 155 с.
9. Шапоров В.П. Технология армирующих наполнителей // Диссерт. на соиск. уч. степ. д.т.н по спец. 05.17.01.– Харьков.– 1995, 320 с.
10. Ткач Г.А., Шапоров В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии. Харьков, ХГПИ-1988, 430 с.
11. Шапоров В.П., Когут М.Д. Приближенное решение уравнения коагуляции с некоторыми модельными ядрами // Экология химич. техники и биотехнологии. Сб. науч. труд. каф. ХТПЭ, ХГПУ, т 2. Экология и ресурсосбережение – Харьков, 1997 с. 73–77.
12. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества, Рига «ЗИНАТНЕ».– 1971, 356 с.
13. Дж. Блейкмор. Физика твердого состояния. М. Металлургия, 1972, 487 с.
14. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: изд. литер. по строительству 1971, 485 с.
15. Фрелих Г. Теория Диэлектриков (Диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери). М.: ИЛ. 1960, 400 с.
16. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИЛ, 1960, 300 с.
17. Шойхет Б.А. Сопоставление гидратационной способности и адгезионных свойств различных сортов оксида магния // Журн. прикл. Химии, 1980, № 8, с. 1859.
18. Николаев Л.А. Теоретическая химия. М.: ВШ, 1984, 400 с.
19. Слинько М.Г. Некоторые тенденции развития теории химической технологии //Химическая промышленность 200. № 2 (69) – с. 3–8.
20. Когут М.Д. Розробка промислового процесу виробництва вапняної суспензії методом гасіння вапна розчином електrolітів //Дисерт. на здобут наук. ступеня к.т.н. Харків, ХДПУ, 1997, 110 с.
21. Сокол В.А., Ярошенко А.М., Бромберг А.В. Получение $Mg(OH)_2$ для защитного покрытия трансформаторной стали // Химическая промышленность 1982, № 2, с. 99.
22. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия – 1990, 231 с.

23. Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. Изд. Мир.: М. 1965, 641 с.
24. Аннапольский В.Ф., Олейник Т.М., Кингавко И.П., Шапоров В.П. Методы определения реакционной способности оксида магния // Сб. Методы анализа и контроля в химической промышленности, НИИТЕХИМ, М.: 1972, № 6, с. 25.
25. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982, с. 216–225.
26. Технические условия на окись магния для металлургической промышленности ТУ № 6-14-283-68.
27. Бутт Ю.М., Тиметев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: ВШ, 1973, 498 с.
28. Горелик С.С и др. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970, 366 с.
29. Чалый В.П., Зоря В.Т. Влияние условий осаждения на дисперсность осадков гидроокисей металлов //Журн. неорг. Химии, 1964, т 9, в 11, с. 2536–2539.
30. Р. Драго. Физические методы в химии. Изд. Мир, М.: 1981, т.1, 422 с.
31. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Изд-во литер. по строит., 1971, 225 с.
32. Сахаров В.В. Синтез и старение гидроокиси магния // Журн. неорг. Химии, 1979, т XXIV в. 1, с. 30–35.

УДК 661.846

Сердюков О.Е., Пітак І.В., Шапоров В.П.

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ МАГНЕЗІАЛЬНИХ ГІДРОСУСПЕНЗІЙ ДЛЯ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

В статі розглянуто теоретичні й експериментальні основи отримання магнезіальних дисперсій на основі процесу гідратації оксиду магнія водою. Високодисперсні в'язкі магнезіальні суспензії широко застосовуються в металургійній промисловості, індустрії будівельних матеріалів. Суспензії готують у результаті процесу гідратації оксиду магнію водою. До одержуваного продукту висувають високі вимоги як по чистоті, так і по ряду фізико-хімічних властивостей. До останнього ставляться висока дисперсність часток у суспензії, висока агрегативна стійкість і низька схильність до старіння, висока адгезійна здатність до металу при нанесенні суспензії на знежирений шар металу у вигляді плівки або шлікерного шаруючи, слабкий зв'язок води й часток оксиду магнію в суспензії.

стаття надійшла до редакції 02.10.2008 р.